

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

酸・塩基触媒の歴史

北海道大学名誉教授
田部浩三

1. はじめに

酸塩基触媒の歴史は非常に古い。酸を触媒とするでんぷんの糖への転化及び塩基を触媒とする過酸化水素の研究が報告されたのは 1810 年代のことである。¹⁾ 以来無数の化学反応の触媒として酸と塩基は広汎に用いられている。13 巻 101 章からなる成書 "Organic Reactions"²⁾ の半分は、酸塩基触媒で占められているほどである。

ところが 1950 年代から、イオン交換樹脂、焼成金属硫酸塩、金属酸化物、複合金属酸化物、ゼオライト(結晶性複合金属酸化物)などが、固体の酸あるいは塩基として発見・開発され、それらが液体の酸や塩基より優れた触媒であることが知られ、今や固体の酸塩基の時代と言えよう。³⁻⁵⁾ 先ず液体の均一系酸塩基触媒に比べて、固体の不均一系酸塩基触媒の有利な点を列挙すると、

a) 触媒が反応容器や反応装置を腐食しない。b) 液相反応では、反応後の生成物と触媒の分離が容易である。c) 触媒の繰り返し使用が可能である。d) 使用済みの液体触媒(硫酸など)の廃棄による高額な費用を要するが、固体触媒の場合は、その問題ははるかに少ない。e) 固体触媒の方が触媒の活性

と選択性も優れている場合が多い。

これらの有利な点は、いずれも実用上のコストダウンにつながり、環境保全にもプラスである。

2. 均一系と不均一系の酸塩基触媒反応

上記のように固体の酸塩基触媒が次々と出現して以来、不均一系の酸塩基触媒反応の基礎研究と応用研究が活発となり、均一系から不均一系への革命的变化が起こったと言える。筆者は 1951 年北大理学部を卒業し、触媒研究所の助手となった時、所長の堀内寿郎先生(触媒学会の初代会長)からいただいた研究テーマは、均一系酸塩基触媒反応で、クロロホルムの加水分解の機構の解明であった。有機分子でもっとも簡単な分子の 1 つであるクロロホルムでさえその加水分解の機構はわかっていないこと、触媒研究は不均一系触媒反応と均一系触媒反応、およびそれらの中間に位する酵素触媒反応の 3 つが相俟って進歩することによって発展するものだというのが、触媒研究所の設立の先生の理念の 1 つであった。

クロロホルムの実験は、酸塩基を触媒とするクロロホルムの加水分解速度、クロロホルムの H と Cl の溶液中の重水素 D イオ

ンと放射性 ^{36}Cl イオンとの交換の反応速度を pH の全域に渡り測定することであったが、研究協力者の田中一範君と 2 人で昼夜交代の連続実験が何か月つづいたであろうか、実験終了まで 4 年かかり疲労の極に達していたが、堀内の速度理論により結果を解析し、加水分解の機構(中間体としてクロロホルムの異性体とカルベンを含むもの)を解明した時の喜びは大きかった。⁶⁾ クロロホルムは麻酔薬なので医学系の人たちも関心を示した。

当時は均一系の酸塩基触媒の成書さえも少なく、R. P. Bell の “Proton in Chemistry” (1959)⁷⁾ を繰り返し読んだが、水の酸塩基的役割についての論争に興味を持ったものである。日本語での酸塩基触媒の著書が無かったことと触媒研究所に酸塩基触媒部門が設立されることが決まったこともあり、筆者は有機化学専攻の竹下常一助教授との共著として 1965 年 “酸塩基触媒” を産業図書から出版した。均一系酸塩基触媒が主たる内容であったが、当時発展途上にあつた不均一系酸塩基触媒と酸塩基性が重要な役割を示す酵素触媒も取り上げたので 500 頁の大書となった。⁴⁾

3. 固体酸と固体塩基の種類と性質

固体表面の酸性質(酸強度、酸量、Brönsted 酸と Lewis 酸の区別)と塩基性質(塩基強度、塩基量)の測定法が進展し、それらの性質が明確になるとともに、色々な酸塩基触媒反応に有効な固体酸塩基触媒がかなり適確に選べるようになったのは、1960-1990 年の 30 年間である。触媒の種類も増加したが、その詳細な成書⁸⁾ にゆずるとして、その一例を述べると、固体酸とし

て a) Natural clay minerals (kaolinite, zeolites etc.), b) Cation exchange resin, c) Mounted acids (H_2SO_4 や H_3PO_4 を $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, etc. に担持したもの), d) Metal oxides and Complex metal oxides (ZnO , ZrO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, 合成 zeolites), e) Calcined metal sulfates, etc. ($\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, charcoal, etc.), 固体塩基としては, f) Mounted bases (NaOH , KOH を SiO_2 や Al_2O_3 に担持したもの), g) Metal oxides and complex metal oxides (MgO , ZnO , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, etc.)。

同一の固体で酸性と塩基性の両性質を示すものもあり、触媒の調製法や焼成温度によって著しく酸塩基性質が変化するものもある。一例を述べると、市販の $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は酸性も塩基性も示さないが、焼成すると Brönsted 酸性が出現し始め、 270°C で最大の酸量を示し、それ以上の焼成温度では減少し始め、 430°C で消失する。他方、Lewis 酸性は 260°C で発現し始め、その酸量は 450°C 焼成で最大値を示し、 550°C 焼成で消失する。Brönsted 酸量と Lewis 酸量の合計酸量の最大値は 350°C 焼成で発現する。酸点や塩基点の発現機構や構造と触媒作用との関連は成書⁹⁾ を参照されたい。

筆者の著書 “Solid Acids and Bases”³⁾ は世界最初のものであり、Angew. Chem. の書評では、“一般の学術書は new wine in old vessel であるが、この本は new wine in new vessel” と評価され、欧米以外でも 1973 年モスクワの NIP 発行所からロシア語で、1979 年には北京の化学工業出版社から中国語でそれぞれ 5 千部と 2 万部が出版されたと言う。

4. 超強酸と超強塩基

超強酸は 100%硫酸より強い酸と定義されているが、¹⁰⁾ の中には 100%硫酸の約 1 億倍の酸強度を有するものもあり、魔法の酸と呼ばれている。超強酸 ($\text{SbF}_4\text{-FSO}_3\text{H}$ など) の中では、有機化合物の種々のカチオン中間体が安定かつ長寿命で存在しうるため、それら中間体を分光学的に直接観測することが可能となり、カチオン中間体の基礎的知識が飛躍的に進歩した。¹¹⁾ また超強酸は通常の反応条件では殆ど不活性な飽和炭化水素を活性化し、アルカン類の異性化、分解、アルキル化、ハロゲン化、ニトロ化、酸化、重合などを温和な条件下で起こさせ、有機合成化学の発展に著しく貢献した。アルカン類以外の反応に対しても興味ある触媒として注目されている。¹¹⁾

最近では、固体の超強酸($\text{SbF}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), $\text{FSO}_3\text{H-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ など) も開発され、その表面の物理化学的性質と触媒作用が研究され始めており、¹¹⁾ 化学工業における重要な触媒としての利用が期待されている。超強酸は 100%硫酸の場合 H_0 関数 = -12 であるから、 $H_0=7$ の基準より 10^{19} 倍強いということになる。超強塩基は塩基の基準値(H_- 関数 = 7) の 10^{19} 倍以上強いもの、すなわち $H_- \geq 26$ のものと提案されている。¹¹⁾ この定義によれば、 MgO は超強塩基ではないが、 MgO-Na は超強塩基である。文献 11) では最新の均一系および不均一系の超強酸塩基触媒反応が取り扱われている。

5. 固体の Brønsted 酸としての SO_3H グループを含む無定形炭素の開発

硫酸は化学工業において重要な触媒であ

るが、前述のように装置の腐食性、生成物との分離、廃酸処理など製造と環境保全に対する負荷は大きい。そのため取扱いが容易で強酸性を有する固体の Brønsted 酸触媒の開発とそれを用いたプロセスの構築が望まれている。硫酸代替触媒に要求される性能としては、高活性、耐熱性、化学的安定性などが挙げられる。

最近東工大の原研究室では、新規固体酸として、高密度スルホン酸が結合した多環式芳香化合物で構成される炭素系材料を開発した。¹²⁾ 触媒活性の評価は酢酸のエステル化による酢酸エチルの合成により行っている。活性の比較には、ナフィオンと硫酸を触媒として用いている(酸密度はそれぞれ 0.2 と 20.4 mmol/g)。炭素系固体酸触媒の活性は 1.3 mmol/min で、ナフィオン触媒の活性(0.2 mmol/min)より高く、硫酸触媒の活性(1.9 mmol/min)に迫る性能を示し、酸密度が硫酸の 1/4 であるにもかかわらず硫酸の 68%の活性を示すことから高い触媒性能を示すと言える。この反応に用いた炭素固体酸触媒は、デカンテーションによって回収後、触媒として 4 回以上の再利用が可能であり、また、植物油からのバイオディーゼル油合成にも良好な触媒性能を示す。¹³⁾ 実用化が期待される。

6. 固体酸、固体塩基、および固体酸塩基両機能触媒の工業的応用

最近の調査によれば、固体酸触媒、固体塩基触媒、固体酸塩基両機能触媒の工業的応用例は、それぞれ 103 件、10 件、14 件で総計 127 件である。¹⁴⁾ 固体酸触媒の場合が最も成功例が多いが、固体塩基触媒と固体酸塩基両機能触媒の例が増加すると予想

される。特に酸点と塩基点の協力による触媒作用が最も顕著であることが知られているからである。¹⁵⁾¹⁷⁾ 超強酸・超強塩基触媒の工業的応用も今後期待される課題である。

7. 触媒学会の固体酸プロセス化委員会¹⁶⁾

時代はさかのぼって1977年、固体酸塩基触媒の研究結果が上がり、実用化にも **impact** を与えたので、触媒学会では技術委員会が発足し、技術的に必要な課題が討議され、重要課題として C1 化学、固体酸プロセス化、触媒調製化学の 3 つの課題が取り上げられ、1980 年委員会の活動が開始された。固体酸プロセス化委員会では、 H_2SO_4 、 AlCl_3 、 BF_3 などの酸を触媒として使用するプロセスは工業的に種々の難点を有するため、触媒学会の団体会員 73 社に a) プロセス名、b) 触媒名、c) 反応条件、d) 問題点の 4 項目についてアンケートを送り、その結果を集計し委員会で改良・開発の可能性について討議した。アンケートに対する返答は多く、刺激され問題点あらば、お役に立ちたいと思ったのである。またアンケートの返答以外に固体酸についての外国の特許などの情報を知らせていただき感謝したものである。あれから 36 年が経過したが、アンケートの効果があったのかどうか今も関心が残っている。委員会側が秘密を守れば効果ありと思う。

8. 酸塩基触媒の国際会議

今年(2013)は酸塩基触媒の第 7 回国際会議が東京で開催された。第 1 回(1989)、第 2 回(1993)は札幌で、第 3 回(1997)はオランダ、第 4 回(2001)は松山、第 5 回(2005)はメキシコ、第 6 回はイタリアで開催されたが、

7 回のうち 4 回が日本で開催された。この研究分野の人口や発表論文数が多かったことによる。もっとも 1984 年にフランスで **International symposium on catalysis by acids and bases** が行われ、筆者も参加したが、フランスでは定期的に開催する予定はないとのことで最初の日本での会議に第 1 回をつけたと記憶している。

9. 最新の著書

2010 年に出版された著書として“**Characterization and Design of Zeolite Catalysts**”¹⁸⁾ と“**Solid Base Catalysis**”¹⁹⁾ がある。これらについては本稿で詳述する余裕がなかったが、ゼオライトは結晶でありその構造もはっきり知られている固体触媒で工業的応用も少なくない。その酸性質、カチオン付加の効果、触媒の活性、形状選択性など興味深い結果がまとめられている。固体塩基の触媒作用の著者らは、**New Solid Acids and Bases (1989)**⁸⁾ を執筆しているが、今回は固体塩基触媒反応に集中しており、20 年間の固体塩基触媒の進歩を見ることができるので大いに期待している。

10. おわりに

歴史と言うと年代順に成功したトピックスや問題点を羅列したくなるが、それでは面白くないので、筆者の主観でトピックスを 9 つにしぼり勝手な論評をつけることにした。1951 年から 62 年間一貫して酸塩基触媒の研究に没頭してきたものにとっては、若い研究者と話し合いたいと思ったが、その機会は無かった。トピックスの選択が妥当であったかどうか、また筆者自身の研究

に片寄すぎていないかなど危惧している。
ご批判やご忠告あらばお知らせください。

固体の酸塩基触媒の研究では日本が世界でもっとも進んでいると思う。その件で筆者は30ヶ国以上にのべ151回大学と企業から招待され、講演のみならず講義(通常3日~6日,長い場合は4ヶ月),質疑,討論,訪問先の実験(触媒の調製法),研究計画の指導等を行ってきたが,固体酸塩基触媒の必要性から学ぼうとしてきたのである。日本はこの分野の研究者人口も発表論文数も多いので先進国であった。今後もこの状況をつづけられる様期待している。

本題の今後の方向の一つは前述したが,固体表面の酸塩基性は酸化還元反応や重合反応等にも重要な役割を演ずる。一例を挙げるとオレフィン重合のZiegler-Natta触媒 $[\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ の作用は,微量の塩基の添加によって重合活性と立体特異性に著しい影響を受けるという事実がある。^{4, 20)}この重合触媒は酸性なので,塩基の添加により強酸度が低下することによる効果である。²⁰⁾また, Nbの水酸化物を焼成したものは特殊な固体酸であり,触媒や触媒担体として用いられているが,活性不十分な色々な触媒に微量添加すると,活性が回復あるいは向上することが知られている。²¹⁾今後の研究が期待される。

文献

- 1) R. P. Bell, "Acid-Base Catalysis", Oxford Univ. Press, p.1 (1941)
- 2) R. Adams, "Organic Reactions", John Wiley and Sons, Inc., New York (1963)
- 3) K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Kodansha, Tokyo, Academic Press, New York, London (1970)
- 4) 田部浩三, 竹下常一, "酸塩基触媒", 産業図書(1965)
- 5) Edited by K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka, "Acid-Base Catalysis", Kodansha, VCH (1988)
- 6) 田部浩三, "退官記念誌" (1990)
- 7) R. P. Bell, "Proton in Chemistry", Oxford Univ. Press (1959)
- 8) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, "New Solid Acids and Bases", Kodansha, Tokyo. Elsevier, Amsterdam (1989)
- 9) T. Takeshita, R. Ohnishi, K. Tanabe, "Recent Survey of Catalysis by Solid Metal Sulfates", Catalysis Review, 8, p.29-60 (1974)
- 10) G. A. Olah, G.K. Prakash, J. Sommer, "Superacids", John Wiley & Sons Ltd. Publishers (1985)
- 11) 田部浩三, 野依良治, "超強酸, 超強塩基", 講談社サイエンティフィック(1979)
- 12) K. Nakajima, M. Hara, "Amorphous Carbon with SO_3H Group as a Solid Brönsted Acid Catalyst", ACS Catalysis, 2, p.1296-1304 (2012)
- 13) 宮路淳幸, "硫酸代替を目指した炭素系固体酸触媒", トピックス, 48, No.3, p.219 (2006)
- 14) K. Tanabe, W. F. Hölderich, "Industrial application of Solid Acid-Base Catalysis", Applied Catalysis, A: General, p.399-434 (1999)
- 15) K. Tanabe, "Acidity and Basicity of

- Solids; Theory, Assessment and Utility”,
edited by J. Fraissard, L. Petrakis,
Kluwer Academic Publishers, The
Netherlands with NATO Scientific
Division, p. 353-379, p. 403-414, p.
475-484 (1994)
- 16) 触媒学会固体酸プロセス化委員会, “ア
ンケート調査結果と固体酸プロセス化に
関する情報”, 触媒, Vol.23, No.3,
p.223-227 (1981)
- 17) 田部浩三, “酸塩基触媒の研究・技術開
発の現状と将来動向”, 触媒年鑑, p. 4-15,
触媒学会発行 (1999)
- 18) M. Niwa, N. Katada, K. Okumura,
“Characterization and Design of
Zeolite Catalyst”, Springer (2010)
- 19) Y. Ono, H. Hattori, “Solid Base
Catalysis”, Tokyo Institute of
Technology Press and Springer (2010)
- 20) 田部浩三, “触媒のはたらき”, 化学同人,
京都(1974)
- 21) K. Tanabe, ”Niobium, Catalyst repair
kit”, Chemtec, 21, p. 628-632 (1991)